

Дослідження можливості усунення парадокса Гіббса в рамках класичної термодинаміки

В.М. Ігнатович,

кандидат технічних наук

НТУУ «Київський політехнічний
інститут»

(представила академік АН ВШ України Н.О.Вірченко)

Отримано формули для ентропії суміші ідеальних газів та зміни ентропії при змішанні ідеальних газів на основі третього закону термодинаміки. Показано, що при використанні цих формул, парадокс Гіббса в рамках класичної термодинаміки не виникає.

Вступ

Парадокс Гіббса виник при теоретичному розгляді питання про зміну ентропії при змішанні двох ідеальних газів. Він полягає в тому, що величина зміни ентропії при змішанні двох ідеальних газів (ентропія змішання), з однаковими початковими температурою і тиском, не залежить від властивостей газів, що змішуються (поки вони різні), і стрибком набуває нульового значення при переході від змішання різних до змішання тотожних газів. Парадоксальним є стрибок ентропії змішання, тоді як параметр відмінності газів перетворюється на нуль без стрибка [1-10].

Історія пошуку пояснень цього парадокса триває понад 100 років і докладно описана в монографії [10], де наведено близько п'ятдесяти оригінальних пояснень цього парадокса і робиться висновок про відсутність загальноприйнятого пояснення.

При розгляді цього парадокса, різні автори, зокрема дискутували (і не прийшли до спільної думки) з приводу того, чи пов'язаний висновок про стрибок ентропії змішання з припущенням про існування дискретних відмінностей між параметрами газів, що змішуються, і чи можна усунути

висновок про цей стрибок, якщо зробити припущення про можливість плавного переходу від одного газу до іншого [1-10].

На нашу думку, багато питань стосовно цього парадокса не вирішено тому, що при його розгляді не бралися до уваги його логічний та математичний аспекти: не враховувалося, що висновок про парадоксальний стрибок отримано шляхом певних міркувань і він стосується математичної поведінки функції багатьох змінних – ентропії змішання ідеальних газів, для якої можна вивести формулу.

Якщо ці обставини взяти до уваги, то слід сказати, що особливості поведінки функції, для якої виводиться формула, визначаються особливостями цієї формули й особливостями поведінки змінних і параметрів, що входять у формулу. Формулу для ентропії змішання отримують шляхом виведення на основі певних вихідних формул. Зрозуміло, що особливості поведінки ентропії змішання обумовлені особливостями формул, на основі яких виводять формулу для ентропії змішання. Якщо вивести формулу для ентропії змішання, використовуючи інші вихідні формули, то, можна отримати інші властивості для ентропії змішання.

В даній роботі автор має за мету продемонструвати, що відповідні формули можна отримати в рамках класичної термодинаміки і таким чином усунути парадокс Гіббса в рамках класичної термодинаміки.

Попередні зауваження

В роботах, в яких йдеться про парадокс Гіббса, використовують як вихідні наступні формули:

$$\Delta S_c = S_c - S_m, \quad (1)$$

де S_c – ентропія суміші, S_m – ентропія системи, що складається з підсистем, розділених непроникними перегородками, використовуються наступні формули:

$$S_m = \sum S_j, \quad (2)$$

$$S_c = \sum S_i, \quad (3)$$

$$S_i = n_i(c_{pi} \ln T_i - R \ln p_i + S_{0pi}), \quad (4)$$

де ΔS_c – ентропія змішання, S_j – ентропія j -ї підсистеми, S_i – ентропія i -го ідеального газу – чистого чи компонента суміші, n_i – число молей i -го газу, c_{pi} – його мольна теплоємність при постійному тиску, T_i – термодинамічна температура, S_{0pi} – стала інтегрування, що залежить від природи газу і не залежать от n, c, V, p, T .

Формули (2) – (4) виражають абсолютну величину ентропії термодинамічних систем. В класичній термодинаміці абсолютна величина ентропії визначається на основі другого та третього законів термодинаміки.

Згідно з другим законом термодинаміки,

$$dS = \delta Q / T, \quad (5)$$

де δQ – кількість теплоти, що поглинається системою в елементарному процесі.

Згідно з третім законом термодинаміки, ентропія чистої речовини – ідеального кристалу – при $T = 0$ дорівнює нулю.

Відповідно, згідно з другим і третім законами термодинаміки, абсолютна величина ентропії будь-якої чистої речовини, що при $T = 0$ є ідеальним кристалом, дорівнює:

$$S_i = \int_0^T \delta Q_p / T = \int_0^T dH / T + \sum (\Delta H_{i\phi} / T_{i\phi}) = \int_0^T (C_{pi} / T) dT + \sum (\Delta H_{i\phi} / T_{i\phi}). \quad (6)$$

де Q_p – теплота, що поглинається системою при постійному тиску; H – ентальпія системи; $H_{i\phi}$ – зміна ентальпії в i -му фазовому переході, а $T_{i\phi}$ – температура i -го фазового переходу S_{c0} – ентропія суміші при $T = 0$, C_{pi} – теплоємність при постійному тиску.

Формулу (6) можна застосувати і для речовини, яка при даному тиску P і при температурі $T \geq T_1$ є ідеальним газом. Зрозуміло, що така речовина при зниженні температури при постійному тиску P стає неідеальним (реальним) газом, далі рідиною і твердим тілом.

При $T = T_1$ ентропію такої речовини можна визначити за формулами (4) і (6). Відповідно, якщо

$$S_0 = \int_0^T (C_{pi} / T) dT + \sum (\Delta H_{i\phi} / T_{i\phi}) - C_p \ln T_1 + R \ln p_1.$$

то формула (6) не суперечить формулі (4).

Ентропія речовин, які при температурі T утворюють суміш ідеальних газів, дорівнює:

$$S_c = \int_0^T \delta Q_p / T = \int_0^T dH_c / T + \sum (\Delta H_{ic\phi} / T_{ic\phi}) + S_{c0} = \int_0^T C_{pc} dT / T + \sum (\Delta H_{c\phi} / T_{i\phi}) + S_{c0}. \quad (7)$$

В формулі (7) враховується, що ентропія суміші при $T = 0$ не обов'язково дорівнює нулю.

Для системи, що складається з розділених перегородками газів, температури яких однакові,

$$Q = \sum Q_i, \quad (8)$$

і з (5) і (8) випливає (2).

Визначення ентропії змішання ідеальних газів з використанням третього закону термодинаміки

Щоб не відволікатися на несуттєві подробиці, розглянемо випадок змішання двох ідеальних газів, що мають однакові початкові температури і тиски, попередньо розділених непроникною перегородкою. Нехай система містить по одному моллю кожного газу.

Для такого випадку з (1), (6)–(8) випливає:

$$\Delta S_c = \int_0^T \{ [C_{pc} - (C_{p1} + C_{p2})] / T \} dT + (\Delta H_{c\phi} / T_{i\phi}) - \sum \sum (\Delta H_{i\phi} / T_{i\phi}) + S_{c0}. \quad (9)$$

Якщо ж використовувати формули (2) – (4), то для змішання різних газів отримаємо

$$\Delta S_c = 2R \ln 2, \quad (10)$$

а для змішання тотожних газів

$$\Delta S_c = 0. \quad (11)$$

Згідно з (9), величина ентропії змішання ідеальних (при $T \geq T_1$) газів, залежить від відмінностей в поведінці функцій C_{pc} , C_{pi} , $\sum H_{i\phi}(n_i, V_i)$ в інтервалі температур $0 - T_1$, яка складним чином залежить від відмінностей між газами, оскільки при низьких температурах гази і їхні суміші не є ідеальними, а при певних температурах переходять у конденсований стан. Відомо, що чим ближчими за своїми властивостями є компоненти суміші, тим ближчими є значення функцій C_{pc} , $\sum C_{pi}$, $\Delta H_{сф} / T_{i\phi}$, $\sum H_{i\phi}(n_i, V_i)$, і тим ближчим до нуля, згідно з (9), є значення величини ΔS . Отже, при визначенні ентропії газів і сумішей на основі третього закону термодинаміки не виникає питання про незалежність ентропії змішання від роду газів, яке, на думку С.Д. Хайтуна [10, с.24], складає невід'ємну частину парадокса Гіббса. Ідеальними сумішами є суміші оптичних ізомерів. Отже, для різних газів – оптичних ізомерів – величина ΔS_c , визначена за формулою (9), дорівнює нулю. При визначенні ентропії за формулою (9) немає також стрибка ентропії змішання при переході від змішання різних до змішання тотожних газів.

Якщо величина ΔS_c має якісь особливості поведінки при зближенні властивостей газів, що змішуються, то згідно з (9) вони можуть бути обумовлені тільки особливостями поведінки величини C_{pc} , C_{pi} , $\sum H_{i\phi}$. Зокрема, стрибок ентропії змішання може мати місце тільки в тому випадку, якщо будуть змінюватися стрибком вказані величини. Відповідно, визначена із застосуванням третього закону термодинаміки ентропія змішання не може мати ніяких особливостей поведінки в порівнянні з особливостями поведінки теплоємності, ентальпії або внутрішньої енергії ідеальних газів.

Таким чином, якщо виходити з третього закону термодинаміки, то неможливо отримати висновки щодо парадоксальної поведінки ентропії змішання ідеальних газів, які складають зміст парадокса Гіббса.

У зв'язку з тим, що результати, отримані на основі третього закону термодинаміки, суперечать результатам, отриманим на основі формул (2) – (4), щонайменше одна формула з числа (2) – (4) суперечить третьому закону термодинаміки.

Вище показано, що формула (6) не суперечить формулі (4), а формулу (2) можна використовувати при визначенні ентропії змішання ідеальних газів з використанням третього закону термодинаміки.

Отже, відмінності в поведінці величини ΔS_c , що отримана на основі формул (2) – (4) і величини ΔS_c , що отримана на основі формул (5) – (8), обумовлені відмінностями поведінки величин S_c , що визначаються формулами (3) і (7). Відповідно, можна припустити, що формулу (3), яка виражає теорему Гіббса про ентропію суміші ідеальних газів, неможливо узгодити з третім початком термодинаміки.

Зауважимо, що в класичній термодинаміці теорему Гіббса доводять, виходячи з закону Дальтона про тиск суміші ідеальних газів (див. наприклад [1–3, 8]). Неважко переконатися, що з формули для ентропії ідеального газу і закону Дальтона строго можна отримати лише висновок для величини зміни ентропії при зміні стану суміші ідеальних газів:

$$\Delta S_c = \sum \Delta S_i, \quad (12)$$

з якого формула (3) не випливає.

Висновки

Парадокс Гіббса у формі тверджень про особливості математичної поведінки ентропії змішання ідеальних газів у класичній термодинаміці можна усунути з цієї теорії, якщо для визначення ентропії суміші ідеальних газів замість теореми Гіббса про ентропію суміші ідеальних газів застосувати третій закон термодинаміки.

Можна припустити, що теорема Гіббса про ентропію суміші ідеальних газів, суперечить формулам, що виводяться з другого та третього законів термодинаміки.

Література

1. Базаров И.П. Парадокс Гиббса и его решение // Журнал физической химии. – 1972. – Т. 46, вып. 7. – С.1892-1895.
2. Базаров И.П. Парадоксы смешения газов // Успехи физических наук. 1976. – Т. 118, вып. 3. – С.539-543
3. Базаров И.П. Термодинамика / 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш.школа. 1991. – 376 с.
4. Блюменфельд Л.А., Гросберг А.Ю. Парадокс Гиббса и понятие конструкции системы в термодинамике и статистической физике // Биофизика. – 1995. – Т. 40, вып.3. – С.660-667.
5. Варшавский Ю.С., Шейнин А.Б. Об энтропии систем, содержащих трудно различимые компоненты // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 148, №5. – С.1099-1101.
6. Гельфер Я.М., Любошиц В.Л., Подгорецкий М.И. Парадокс Гиббса и тождественность частиц в квантовой механике. – М.: Наука, 1975. – 272 с.
7. Губин В.Б. О физике, математике и методологии. – Москва: ПАИМС, 2003. – 321 с.
8. Кедров Б.М. Три аспекта атомистики. Парадокс Гиббса. Логический аспект. – М.: Наука. 1969. – 294 с.
9. Любошиц В. Л., Подгорецкий М. И. Энтропия поляризованных газов и парадокс Гиббса // Доклады АН СССР. – 1970. – Т.194, №3. – С.547-550.
10. Хайтун С.Д. История парадокса Гиббса. – М.: Наука, 1986. – 168 с.